### PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 11016584 A

(43) Date of publication of application: 22.01.99

(51) Int. CI

H01M 8/02 H01M 8/10

(21) Application number: 09168211

(22) Date of filing: 25.06.97

(71) Applicant:

**SANYO ELECTRIC CO LTD** 

(72) Inventor:

ISONO TAKAHIRO AKIYAMA YUKINORI MIYAKE YASUO

### (54) CELL FOR SOLID HIGH POLYMER TYPE FUEL CELL AND ITS MANUFACTURE

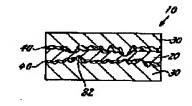
(57) Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To attain the thinning of a solid electrolyte film while avoiding the generation of pinhole and provide a cell operable under non-humidification by forming an electrolyte layer consisting of an electrolyte material between a catalyst layer and the solid electrolyte film.

SOLUTION: A cell for solid polymer type fuel cell 10 comprises an electrolyte layer 40 consisting of an electrolyte material, which is formed between a catalyst layer 30 and a solid electrolyte film 20. The electrolyte layer 40 is desirably formed of the same component as the solid electrolyte film 20, and the thickness of the electrolyte layer 40 is desirably thinner than the solid electrolyte film 20. The electrolyte layer 40 is formed on the catalyst layer 40 on the connecting side with the solid electrolyte film 20. The total thickness of the solid electrolyte film 20 and the electrolyte layer 40 connected to one surface or both surfaces of the solid electrolyte film 20 is desirably set to 5-50  $\mu m$ . The electrolyte layer 40 can be formed by arranging the catalyst layer 30 and the

sheet-like electrolyte material one over another followed by heating and pressurizing.

COPYRIGHT: (C)1999, JPO





ধ 华野 噩 4 <u>2</u>2 (18) 日本日本日(1 b)

特開平11-16584 (11)特許出國公開集中 € 糚

(43) 公陽日 平成11年(1999) 1月22日

	M	ο.	
			8/10
<b>P</b> 1	HOIM		
ELEGIBLE P			
	8/02		8/10
(51) Int.CI.*	HO 1M		

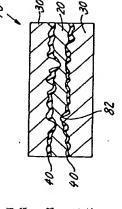
(年 6 月) 0 審査開収 未開収 開収班の数7

(21)加四路号	<b>特四</b> 平9-168211	(71)出版人	(71) 出版人 000001889
8 <b>) (1) (22)</b>	平成9年(1997)6月25日	4 th (04)	二件电信体认为在 大阪府守口市京阪本道2丁当6番6号
	•	B168(7)	ALKA 中間 大阪内守口市京阪本選2丁目6番5号 三
		(72) 架明省	样 高温 棒 株式 会社 内象 人名
			大阪府守口市京阪本選2丁目5番5号 三 洋電機株式会社内
		(72) 発明者	
٠		(74) 代理人	<b>スピパヤリボル欧を担じ」目も寄りり 二 存電機株式会社内</b> 弁理士 丸山 敏之 (外2名)

# (54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料管池用セル及びその作製方法

**[鉄四] エンボードや回避した、団体紅条虹吸の複数** 化を適成でき、無加温でも作動可能な固体高分子質型機 中電池用セルを提供する。 (57) (政権)

「解決手段」 触媒因30と固体虹解虹膜20との間に、電 しい。また、虹解戦陥40と固体電解戦限20の合計厚さは は、固体低解質膜20と同じ成分から形成することが留ま 解別材料からなる配解製励40を形成する。即解質图40 5 μm~50μmとすることが狙ましい。



(特許財状の範囲)

「請求項1] 固体虹解質膜(20)の投面に触媒層(30)を 触媒因 (30) と固体電解質膜 (20) との間には、虹解質材料 からなる電解質图 (40) が形成されていることを特徴とす 記設してなる固体高分子型燃料電池用セルにおいて、 **る固体高分子質型燃料電池用セル**。

厚さは5μm以上50μm以下である請求項1に記載の 【請求項2】 電解質面(40)と固体配解質膜(20)の合計

5)では、飯化剤ガス中の酸染と、固体虹解質質 (20) を適

って移動したプロトン及び、外部回路(178)を通って流入

した電子が、1/201+2H++2e-→H10の反応に

より、水を生じると共に、起饥力を発生する。

[開求項3] 固体監解質膜(20)の表面に触媒層(30)を 接合してなる固体高分子型燃料配池用セルの作製方法に 固体高分子質型燃料電池用セル。

固体電解質膜 (20) との接合側の触媒層 (30) 面に、電解質 材料からなる電解質图 (40)を形成し、

勉媒菌 (30) に形成された虹路質励 (40) と固体虹解質製 (3 (指状母4) 色解質図 (40)は、触媒図 (30) とソート状 の電解質材料を重ねて配置した後、加熱と加圧して形成 される翻求項3に記載の固体高分子質型燃料電池用セル 0) とを加熱と加圧を行なうことによって接合させること を特徴とする固体高分子型燃料電池用セルの作製方法。

【請求項5】 電解質面 (40) を触媒面 (30) 上に形成する 工程は、虹解質材料のガラス転移温度以上、分解温度未 【期水項 6 】 電解質 個 (40) を触媒 图 (30) 上に形成する 工程は、虹解質材料のガラス転移温度以上、分解温度未 m<sup>2</sup>以下の圧力を加えることによって実施される辪求項 **複の過度下にて、30kg/cm/以上500kg/c** cm2以下の圧力を加えることによって実施される請求 4に記載の固体高分子質型燃料低池用セルの作製方法。 **類の過度下にて、150kg/cm2以上400kg/** 頃4に記載の固体高分子質型燃料電池用セルの作製方 **电解質面 (40) は、触媒菌 (30) の装面に電 求項3に記載の固体高分子質型燃料電池用セルの作製方** 解質材料をプラズマ瓜合させることにより形成される請 [請求項7]

発明の詳細な説明]

[0001]

降館池に用いられる固体電解質談と触媒層からなるセル に関するものであり、具体的には固体虹解質膜の薄膜化 を達成でき、無加湿でも作動可能なセルに関するもので 【発明の属する技術分野】本発明は、固体高分子質型燃

[0002]

【従来の技術】固体高分子質型燃料型池 (70) は、図5に **示すように、イオン尋覧在であったプロトンを移動させ** と、空気衝倒の酸化剤室(76)によって挟んだユニットか る固体哲解質膜 (20) の両面に配掻 (燃料掻 (72) と空気極 (75) が形成されたセル (10) を、燃料桶側の燃料室 (73) 5 構成される。ユニットの燃料室 (73) にはメタンガス、

(15)に向かい、電子は外部回路 (78) に流れる。 空気極 (7 れ、酸化剤室(76)には空気などの酸業を含む酸化剤ガス が供給される。燃料極(72)では、燃料ガス中の水染ガス 生成され、プロトンは固体監解質膜 (20) を通って空気極 がH12→2 H++2 e-の反応によってプロトンと哲子が 節市ガスなどを改買した水楽リッチ燃料ガスが供給さ

(75) は、一般にカーボン粒子などの導電性材料にP1な 尊也性材料及び触媒材料が同時に存在する界面が反応点 **昭解貿材料、導電性材料及び触媒材料をネットワーク化** させることが反応促進に重要となる。そこで従来、セル は、現電性材料と触媒材料からなる触媒層の間に固体観 解質版を挟んでホットプレスすることによって作製され [0003] 固体性解解し扱河に形成される電極(73) どの触媒材料を担持させて成形した多孔性の触媒層(30) どなる。このため、反応点をセル上に多数存在させて、 によって構成される。供給ガスの反応は、虹解質材料、

[0004] 固体戦略虹戦のイオン神戦降は、射囲気中 の水分濃度と固体虹解虹膜の関厚に落しく依存する。第 国気中の水分徴度が低いと販抵抗が始大し、イオン単位 卒が低下する。しかしながら、胈を過調させるには、供 固体高分子質型燃料電池の大型化、発電効率の低下に繋 分移動が容易になり、低加湿あるいは無加湿で作動させ ることができる。また、欧抵抗が小さくなり、セル塩圧 を向上させることができる。このため、固体戦解戦戦の がる。一方、固体電解質膜の脳原を消くすると脳中の水 **恰ガスを加楹するなど加楹のための手段が必要となり、 時間化が進められている。** 

[0005]

[発明が解決しようとする観題] 固体電解質膜の薄膜化 **軸媒圀の間に挟んでホットプレスを行なうと、図6に示** があった。固体電解質版(20)は、プロトンの移動を許容 すると共に、燃料ガスと酸化剤ガスが混じるのを助ぐ役 望ましくない。加えて、ピンホールを介して燃料極と空 固体哲解虹膜 (20) のネットワーク化が不十分となる問題 すように、触媒図(30)の装面の凹凸によって、固体観解 質膜 (20) が突き破られてピンホール (80) が発生すること 気極がショートし、電池の性能低下を引き起こす原因に 割を果たさねばならない。しかし、固体電解質版(20)に に、ホットプレスの条件を弱めると、逆に触媒図 (30) と を実現する際に、50μm以下の薄い固体電解質膜を、 アンゼーンがあると、気格ガスをジークしやすくなり、 もなっていた。ピンホールなどの発生を阻止するため

[0006] 本発明の目的は、ピンホールを回避して固 体電解質膜の薄膜化を違成でき、無加湿でも作動可能な

8

特闘平11-16584

€

団体高分子智型燃料的池川セルを提供することである。

こ、本発明の固体高分子質型燃料配他用セル(10)は、触 ましく、15年質暦 (40)の厚さは、固体紅路質膜 (20) より も時くすることが出ましい。 色格質面 (40) は、固体电解 ト状の虹解貿材料を田ねて配置した後、加熱と加圧を行 なう方法を挙げることができる。また、 虹解質圏 (40)を **解質菌 (40) を勉謀菌 (30) に形成した後、勉謀圏 (30) 上の** 哲解質層 (40) と固体哲解質膜 (20) とを加熱と加圧によっ て接合させて、固体高分子質型燃料性池用セル(10)が作 【限盟を解決するための手段】上配収盟を解決するため は、固体哲解虹膜 (20) と同じ成分から形成することが留 質数 (20) との接合側の触媒層 (30) の道に形成される。 粒 **局段する逆の方法として、衝媒圏 (30) の政治に結婚的** 料をブラズマ瓜合させる方法を挙げることができる。低 禁節 (30) と国体質解質数 (30) との世に、 自弊対対域から なる虹解虹函 (40) を形成したものである。 虹解虹函 (40) **解質面 (40) を形成する方法として、触媒面 (30) と、シー** 気される。

以(20)の遺仏を切ぐことができる。 固体虹解質膜(20) が 【作用及び効果】 触媒图 (30) に、予め虹解質圏 (40) を形 在する界面を形成しているため、虹解虹面 (40) の形成さ れた触媒菌 (30) と、固体虹解質質 (20) を接合するときに は、弱い加圧条件で固体虹解質版 (20) を接合させること ができ、固体机解知版 (20) が触媒層 (30) によって突き殴 られることがない。つまり、印解質材料、単電性材料及 び触媒材料からなる界面を多数形成しつつ、固体低解質 より、無加温野田気下での作動も可能となる。仮に、田 体虹解虹眼 (20) 又は虹解虹層 (40) が1泊(仏を受けても、固 体虹解虹膜 (20) の上を軸葉面 (30) 回の虹解虹面 (40) が程 成し、铝解質材料、调配性材料及び触媒材料が同時に存 損傷を受けることがないから、固体虹解虹膜 (20) を導脳 い。また、固体監解毀職 (20) の頑徴化を遠成することに っており、因体結解質度 (20) と虹解性層 (40) の損傷位置 **さは一致しないかの、アンボーブの東当は嬉いのない。** 化しても、ガスのリークや傾気的なショートが生じな [0000]

【発明の攻値の形態】本発明の固体高分子質型燃料電池 す、以下の固体和解質し、触媒固及び钼解質固を単値す 用セルの件製方法の一収施形態について税明する。ま

国体型解質型 国体型解質質は、パーフルオロカーボンスルホン種、ス から形成することができる。固体電解質膜の厚さは、5 質膜の大きさは、作製される固体高分子質型燃料電池の 性能に合わせて適宜選択することができる。なお、無加 温で固体あ分子質型燃料電池を作動させる場合には、電  **アンノーンアーラミンカンスラギン倒ね どの白酢粒 女** μm~40μmとすることが知ましい。また、固体電解

以と固体虹解虹膜の片面又は両面に接合される電解質配 との合計厚さを5μm以上50μm以下とすることが短 解貿材料の厚さを薄くする必要があるため、固体電解質 またい。

### 克莱尼

**触媒層は、平均粒径10μm~70μmのカーボンなど** LYの

均板によって

形成する

ことができる。

勉媒

配成 t、 R u (ルテニウム) などの触媒材料を担持させた粉末 を、結党剤などと共に焼結、圧延等によって成形した多 さは、10μm~100μm程度が適当であり、接合さ の導電性材料に、平均粒径10人μm~300人のP **れる固体虹解虹版より若干小さい大きさに加工される。**  日降質面は、固体虹降質膜と同じ成分の虹解質材料から 形成することが钮ましい。 触媒園に電解質園をホットブ レスなどの加熱及び加圧によって形成する場合には、電 路質材料を予め厚さ1μm~10μmのシート状に形成 **したおくにとが凶まし**こ。

[0008]

こ、ホットプレスを適用することができる。 なお、虹解 **媒園 (30) と虹解戦園 (40) との接合部分を示す拡大図であ** る。図示のとおり、触媒粉末(32)が担持された導電性粉 [0010] 独禁囚への判解判団の形成は、動禁団の片 **期面にシート状の電解質材料を重ねて、加熱及び加圧を 施すことによって接合することができる。接合方法とし 虹圀は、以下の攻施例にて説明するとおり、ブラズマ瓜 合によっても形成することができる。触媒層と電解質材** 末 (34) の間に、 虹解質材料 (42) が優入してネットワーク **科の接合は、虹解質材料のガラス転移温度以上、分解温** m2以下の圧力で実施することが狙ましい。図2は、他 資米塔の温度下にて、30kg/cm<sup>1</sup>以上500kg /cmi以下の圧力を加えることによって災施すること が適当であり、150kg/cml以上400kg/c 化されていることがわかる。

[0011] 虹解質图(40)が形成された一対の触媒图(3 町解虹層 (40) と固体虹解虹膜 (20) を、加熱及び加圧を施 **れることがないように接合するだけでよく、上記触媒**励 0) と、固体的解質型 (20) について、衝域圏 (30) の虹解型 し接合する(図1参照)。接合方法として、ホットプレス とができる。虹解虹周と固体虹解虹膜は、作動中に剥が と虹解質園との接合のようにネットワーク化を行なわな **も、弱い加圧条件で固体電解質関を接合させることがで** を挙げることができる。加熱及び加圧条件は、虹解質も 函側が固体電解虹膜 (20) と対向するように間に挟んで、 4のガラス転移組度以上、分解温度未満の温度下にて、 5 k g / c m l以上 3 0 k g / c m l以下の圧力とするこ 、てよいので、虹解質面の形成に受した加圧条件より

【0012】上記のように、触媒園の表面に電解質園を 形成し、虹解質固を固体電解質膜と接合することによっ て固体高分子質型燃料電池用のセルが作製される。な

が、触媒閥 (30) の装面の凹凸によって一部損傷 (82) を受 けたとしても、後工程である固体虹解質膜(20)との接合 時の加圧条件は弱いため、固体電解質膜 (20) は損傷を受 仮に触媒層と虹解質層との接合時に、虹解質層 (40) けることがない。

## [001:3]

**以图の表面に監解質価を形成し、虹解質層の上に固体観** [政施例] 以下の翌億にて勉謀困を作戦し、得られた勧 セル)を作製した。作製されたセルを用いて単セル試験 解質膜と接合して固体高分子質型燃料電池用セル(本発 明セル)を作製した。また、比較のために、虹解質層を 形成しない触媒菌に固体電解質膜と接合してセル (比較 を実施した。

【0014】まず、触媒圏の作製方法について説明す

た後、圧延しシート状に成形した。 ついで、1N-HN た。以下、触媒的は、すべてこの作製方法により得られ ロエチレン)及び造孔剤としてCaCO3を混合、ろ過し O3中に設置して造孔剤を除去し、多孔性のシートとし P t 租持カーボンを結婚剤P T F E (ポリテトラフルオ て、面積25cm2、厚さ50μmの触媒固を形成し たものを使用した。

[0015] 得られた触媒層を用いて、以下のセル(発 明セル1~4及び比較セル1、2)を作製した。

形成した 1 対の勉媒層の間に、館解質图と同じ電解質材 スし、電解質層と固体電解質膜を接合して発明セル1を **闷を作製した。接合部分を観察したところ、虹解質励は 触媒層 (30) に溶労しており、 電路質材料 (42) の一部が触 媒層(30)の内部に投入していた(図2参照)。 虹解質图を** 料からなる厚さ40mmの固体電解虹膜を挟んで、温度 0) は、厚さ 1 μm~5 μmの不均一なシート状となって **得られた勉媒因の投面にシート状の虹解質材料 (パーフ** 関)、厚さ:5μm)を温度180℃、圧力300kg/ c m2の条件下でホットプレスによって接合し、 世解質 150℃、圧力10kg/cm2の条件下でホットプレ ルオロカーボンスルホン酸膜 (デュボン社製 Nafion 布取した。

## 発明セル2の作製

触媒圀に接合する電解質圀の厚さを1.0 umとしたこと 以外は、作製方法は発明セル1と同じである。

## 発明セル3の作製

**軸媒層に接合する법解質層の厚さを20μmとしたこと** 

以外は、作製方法は発明セル1と同じである。

発明セル4の作製

ブラズマ重合によって、触媒圏の表面に電解質陥を形成 した。ブラズマ瓜合装田(90)は、図3に示すごとく、真 空ポンプ (92) に接続されたチャンパー (93) の内部に、一 方が高周波電力発生器 (96) に接続され、他方がアースさ

ブ(92) によりチャンパー(93) 内を脱気し、高周故也力発 5. 電極板 (94) (95) の間に触媒圏 (30) を留き、 以空ポン 生器 (96) によって 牡槿板 (94) (95) 間に 5 Wの 牡力を 印加 **ヘキサフルオロブロピレンとトリフルオロメタンスル**ホ ン数を供給した。 いれにより、 独以因 (30) の設面に厚さ された1対の触媒層間に、発明セル1と同様の方法で固 れた一対の単極板 (94) (95) を配置したものであり、チャ しながら、原料投入管 (97) から虹解質材料 (43) として、 約1.2μmの電解質膜が形成された。 電解質局の形成 ンパー (93) に通過して原料投入管 (97) が接続されてい 体制解質膜を接合した。

## [0016] 比較セル1の作製

蚰媒層に電解質層を形成しないまま、発明セル1と同じ ホットブレス条件(温度150℃、圧力10kg/c m/) で厚さ40μmの固体虹解質膜を接合した。 比較セル2の作助

固体電解質膜のホットプレス条件を温度150℃、圧力 300kg/cm²とした以外、作製方法は比較セル1 と同じである。

2を、それぞれ樹水処理を施したカーボンベーバーで挟 み、単セル試験を行った。試験は、以下に示す0.C. V. 測 であって、試験条件は、低池温度80℃、燃料加温温度 化剤ガスとして空気を用いた。なお、燃料利用率は50 80℃、酸化剤無加強であり、燃料ガスとしてH1、酸 [0017] 得られた発明セル1~4と、比較セル1、 定と、虹流密度500mA/cmiでのセル虹圧の副定 %、 酸化剤利用率は20%とした。

[0018] 負荷を加えていない状態で、ガスのみを供 拾したときの各セルの電圧 (関回路電圧:0.C.Y.) を調定 したところ、図4に示すように、発明セル1~4及び比 校セル1は、何れも高い値を示しているが、比較セル2 は低い値となっている。これは、触媒層に固体電解質膜 を形成したときの加圧条件が高かったため、固体電解質 は電気的なショートが発生しているためであると考えら 質にピンホールなどの損傷が生じて、ガスのリークまた れる。一方、発明セル1~4及び比較セル1について は、固体哲解質版には損傷はないと考えられる。

ヒル札圧を測定したところ、図4に示すように、発明セ ル1~4は、比較セル1、2に比べて高いセル起圧を示 発明セル1~4に比べて低いのは、比較セル2は前述の とおり固体虹解質版が損傷を受けているためであり、比 校セル1は固体電解質歐に損傷はないけれども、固体電 解質膜と触媒層との加圧条件が弱いため、電解質材料と 触媒菌のネットワーク化が十分に行なわれていないため である。発明セル1~4が、比較セル1、2に比べて高 いセル電圧を示しているのは、発明セルは、予め触媒園 と電解質層を接合しており、電解質材料と触媒園とのネ [0019] ひぎに、韓流密度500mA/cm7での ットワーク化が十分に行われているためである。また、 していることがわかる。比較セル1、2のセル電圧が、

**扱い加圧条件で実施しており、固体虹解質数が損傷を受** けることがないためである。なお、発明セル3は、発明 が、これは、自解質菌を厚くした分だけ、由解質材料の **厚さが厚くなり、歯化剤無加油型低が困難となっている** 日解質的を形成した触媒因と固体和解質質との接合は、 セル1、2及び4に比べてセル低圧が低くなっている

は、虹解質面と固体虹解虹膜との合計厚さは、50μm ことを示している。つまり、無加温型配を行なう場合に より仰くすることが知ましいことがわかる。 (図面の簡単な説明)

【図4】 単セル試数の結果を示すグラフである。

【図5】 団体高分子質型燃料電池の構成を示す概略図で

【図6】従来の固体高分子質型燃料配池用セルを示す断

面図である。

[符号の説明]

(10) 固体高分子性型燃料和池用七儿(20) 固体切解性数(30) 触媒固(40) 电熔管固

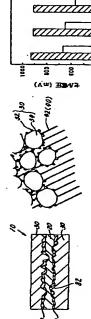
【図1】本発明の固体高分子質型燃料缸池用セルを示す

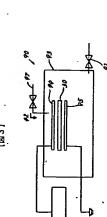
斯道図である。

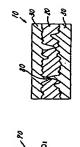
[図4]

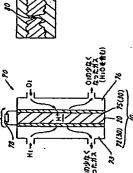
(図3)

(<u>國</u>









[図2] 触媒層と虹解質層との接合部の拡大図である。 [図3] ブラズマ瓜合装置の設明図である。

88

(<u>M</u>3)

(図2)

(9図)